

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157519
(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.CI. C08F 4/658
C08F 10/00

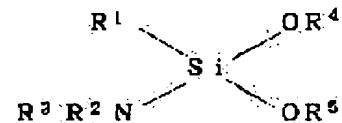
(21)Application number : 06-298598 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP
(22)Date of filing : 01.12.1994 (72)Inventor : FUJITA TAKASHI

(54) OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an olefin polymerization catalyst which can give an olefin polymer having a relatively low molecular weight and high stereoregularity in high catalytic activity by combining a specified solid catalyst component with an organoaluminum compound.

CONSTITUTION: This catalyst is prepared by combining an olefin polymerization solid catalyst component essentially consisting of Ti, Mg, halogen and an Si compound represented by the formula (wherein R1 is a branched or alicyclic hydrocarbon group; an R2 to R5 are each a hydrocarbon group which is the same or different from R1) {e.g. a component prepared by reacting MgCl₂ with Ti(O-n-C₄H₉)₄}, reacting the product with methylhydropolysiloxane, reacting the obtained solid component with SiCl₄, and bringing the final product into contact with (t-C₄H₉)₂N₂Si(OCH₃)₂ and an organoaluminum compound (e.g. triethylaluminum).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157519

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 4/658
10/00

識別記号 庁内整理番号
MFG

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-298598

(22)出願日 平成6年(1994)12月1日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 藤田 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 嘉司

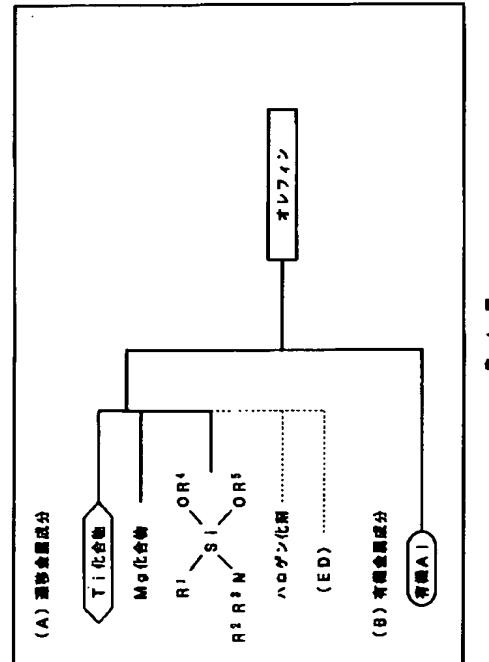
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒

(57)【要約】

【目的】 高活性かつ高立体規則性のオレフィン重合体を製造できる触媒の提供。

【構成】 成分(A) : Ti、Mg、ハロゲン及び一般式 $(R^1)(R^3 R^2 N)Si(OR^4)(OR^5)$ で表わされるケイ素化合物(但し、 R^1 は分歧炭化水素基又は脂環式炭化水素基、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は R^1 と同一又は異なる炭化水素基を示す)を必須成分として含有してなるオレフィンの立体規則性重合用固体触媒成分、成分(B) : 有機Al化合物、よりなるオレフィン重合用触媒。

【効果】 上記目的が達成される。

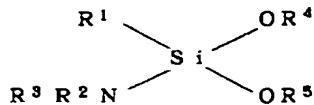


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)および(B)よりなることを特徴とする、オレフィン重合用触媒。

成分(A)：チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記の一般式で表わされるケイ素化合物を必須成分として含有してなるオレフィン重合用固体触媒成分、

【化1】



(ここでR¹は分岐炭化水素基または脂環式炭化水素基を、R²、R³、R⁴、R⁵はR¹と同一または異なる炭化水素基を示す。)

成分(B)

有機アルミニウム化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン重合用触媒に関するものである。さらに具体的には、本発明は、炭素数3以上のオレフィンの重合に適用した場合に、高活性で、しかも分子量の小さい重合体(すなわち、MFRの大きい重合体、例えばMFRで50以上のもの)を与える重合条件で製造した重合体であっても高立体規則性を有するものであるようにした触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび必要に応じて電子供与性化合物を含有する固体成分と、有機アルミニウム化合物および必要に応じて電子供与性化合物から成るオレフィン重合用触媒により、高収率で(すなわち、触媒活性が高い)、高立体規則性を有する重合体を製造することができるが、その方法が知られている。最近、ポリオレフィン重合体を成型するときには、経済性の観点から成型サイクルの向上のため成型スピードの向上が要求されている。そのためには、重合体の分子量が小さいことが必要となるが、その分子量が小さいときでも従来通りの高立体規則性が必要となる。高立体規則性のポリオレフィン重合体でないと、成形材料として必要な充分な性能、例えば剛性が得られ難いからである。

【0003】しかしながら、従来知られている触媒では、分子量の比較的大きい(例えば、MFR=1)重合体の製造のときは高立体規則性を有する重合体が得られるが、分子量の小さい(例えばMFR=50)ものを製造する条件では、高立体規則性重合体を得ることが困難な場合が多い。そこで、上記問題点を解決するために、例えば外部ドナーとしての電子供与性化合物を多量に使用する方法が考えられるが、その場合は、活性の大巾低下や触媒のコスト上昇等の問題点が避け難い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、前述の問題点を解決することにあり、本発明は、生成重合体の分子量の比較的小さいところで高活性でしかも高立体規則性を有する重合体の得られる触媒を提供するものである。

【0005】

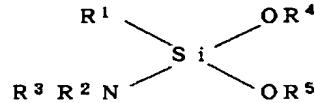
【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

10 <要旨>本発明者らは、特定の触媒を使用することにより、前述の問題点を解決できることを見出して本発明に到達した。すなわち、本発明によるオレフィン重合用触媒は、下記の成分(A)および成分(B)よりなること、を特徴とするものである。

成分(A)：チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記の一般式で表わされるケイ素化合物を必須成分として含有してなるオレフィン重合用固体触媒成分、

【化2】



(ここでR¹は分岐炭化水素基または脂環式炭化水素基を、R²、R³、R⁴、R⁵はR¹と同一または異なる炭化水素基を示す。)

成分(B)

有機アルミニウム化合物。

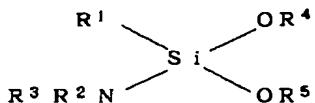
【0006】 【発明の効果】本発明による触媒を使用すると、オレフィン重合体を高活性で得ることができ、特に高活性でしかも比較的重合体の分子量の小さいところで立体規則性の高い重合体を得ることができる。このような効果が発現する理由は、現在のところ不明であるが、特定のケイ素化合物を有する固体成分を使用することにあると、本発明者は考えている。

【0007】 【発明の具体的説明】

《オレフィン重合用触媒》本発明によるオレフィン重合用触媒は、特定の成分(A)および成分(B)よりなるものである。ここで「よりなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、(A)および(B))のみであるということを意味するものではなく、合目的的な第三成分の共存を排除しない。

<成分(A)>本発明で使用する成分(A)は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび下記の一般式で表わされるケイ素化合物を必須成分として含有してなる固体触媒成分である。

【化3】



5

(ここで R^1 は分岐炭化水素基または脂環式炭化水素基を、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は R^1 と同一または異なる炭化水素基を示す。)

【0008】先ず、ここでT i、Mg、ハロゲンおよび上記一般式で表わされるケイ素化合物に関してこれを「必須成分として含有し」ということは、挙示の四成分の外に合目的的な他元素を含んでいてもよいこと、これらのT i、Mgおよびハロゲンの元素はそれぞれが合目的的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいこと、を示すものである。成分(A)を製造する際にチタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体触媒成分そのものは公知のものが使用できる。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-2605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号各公報等に記載のものが使用される。

【0009】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらの中でもマグネシウムジハライドが好ましい。また、チタン源となるチタン化合物は、一般式 $Ti(O R^6)_4-p X_p$ (ここで、 R^6 は炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10程度のもの、であり、Xはハロゲンを示し、pは $0 \leq p \leq 4$ の数を示す) で表わされる化合物があげられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_4Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2(OC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-C_6H_5)_4Cl$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_5H_11)_4Cl$ 等があげられる。

11) C₁₃、Ti(OC₆H₁₃)C₁₃、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(O-nC₃H₇)₄、Ti(O-nC₄H₉)₄、Ti(O-iC₄H₉)₄、Ti(O-nC₆H₁₃)₄、Ti(O-nC₈H₁₇)₄、Ti[OC₂H₅CH(C₂H₅)C₄H₉]₄などが挙げられる。

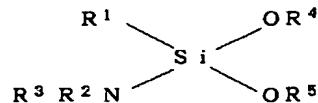
【0010】また、 TiX'_4 （ここで、 X' はハロゲンを示す）に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分

子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 10 2 H_5 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot Cl_1COCl_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ 等が挙げられる。また、 $TiCl_3$ ($TiCl_4$ を H_2 で還元したもの、Al 金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OCl_2H_5)Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でも $TiCl_4$ 、 $Ti(OCl_2H_5)_4$ 、 $Ti(OCl_2H_5)Cl_3$ 等が好ましい。

【0011】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび（または）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、たとえばアルミニウムのハロゲン化物やケイ素のハロゲン化物、リンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

30 【0012】さて、本発明で成分(A)を製造するため
に使用するケイ素化合物は、

【化4】



で表わされる化合物である。(ここでR¹は分岐炭化水素基または脂環式炭化水素基を、R²、R³、R⁴、R⁵は、R¹と同一または異なる炭化水素基を示す。)

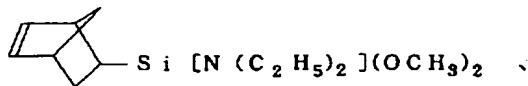
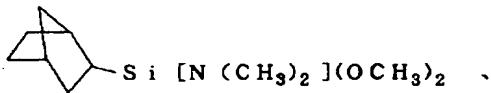
40 このケイ素化合物は、本式の化合物の複数種の混合物であってもよい。ここで、R¹ が分岐脂肪族炭化水素残基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基（たとえば、フェニル基またはメチル置換フェニル基）であることが好ましい。さらに好ましいR¹ は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α -一位炭素原子、が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。R¹ が分岐脂肪族炭化水素残基である場合の炭素数は通常3

5

～20、好ましくは4～10、である。また、R¹ が脂環式炭化水素残基である場合の炭素数は通常5～20、好ましくは5～10である。R²、R³ は、R¹ と同一もしくは異なる炭素数1～20、好ましくは1～10、の分岐または直鎖状の飽和脂肪族炭化水素残基であることがふつうである。R⁴、R⁵ は脂肪族炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10の脂肪族炭化水素残基、であることがふつうである。

【0013】本発明で使用できるケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。 $(CH_3)_3CSi[N(CH_3)_2]$ 、 $(CH_3)_3CSI[N(C_2H_5)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSI[N(C_4H_9)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSI[N(CH_3)_2]$ 、 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSI[N(CH_3)_2]$ 、 $[N(CH_3)_2]$ 、 $(OC_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSI[N(CH_3)_2]$ 、 $(OCH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(OCH_3)(OC_4H_9)$ 、 $(C_2H_5)_3CSI[N(CH_3)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(iC_3H_7)Si[N(C_2H_5)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(iC_3H_7)Si[N(CH_3)_2]$ 、 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(secC_4H_9)Si[N(CH_3)_2]$ 、 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_5H_9)Si[N(CH_3)_2]$ 、 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_5H_9)Si[N(C_2H_5)_2]$ 、 $(OCH_3)(OC_2H_5)$ 、 $(C_5H_9)Si[N(CH_3)_2]$ 、 $(OC_2H_5)(OC_6H_{11})$ 、 $(C_6H_{11})Si[N(CH_3)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_{11})Si[N(C_4H_9)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_{11})Si[N(CH_3)(C_3H_7)]$ 、 $(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_6H_{11})Si[N(C_2H_5)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(iC_4H_9)Si[N(CH_3)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(iC_4H_9)Si[N(CH_3)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2HC(CH_3)_2CSI[N(CH_3)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2HC(CH_3)_2CSI[N(CH_2H_5)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2HC(CH_3)_2CSI[N(CH_2H_5)_2]$ 、 $(OCH_3)_2$ 。

【化5】



等がある。

【0014】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分

6

の他に $\text{Al(O-iC}_3\text{H}_7)_3$ 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 $\text{Al(OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al(OCH}_3)_2\text{Cl}$ 等のアルミニウム化合物および $\text{B(OCH}_3)_3$ 、 $\text{B(OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B(OC}_6\text{H}_5)_3$ 等のホウ素化合物、 WC_{16} 、 MoC_{15} 等の他成分の使用も可能であり、これらがアルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。さらに、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。この固体成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0015】より具体的には、(イ) メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドテカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、(ロ) フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(二) アセタルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフト

30 アルデヒドなどの炭素数 2 ないし 15 のアルデヒド類、
(ホ) ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシリル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサン、カルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシリル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸
40 セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数 2 ないし 20 の有機酸エステル類。

【0016】(ヘ)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、(ト)メチルエーテル、エチルエー

テル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類、

(チ) 酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、(リ) メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリプチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ヌ) アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、などを挙げることができる。これらの電子供与体は、二種以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステルおよび酸ハライドであり、特に好ましいのはフタル酸エステル、酢酸セロソルブエステルおよびフタル酸ハライドである。

【0017】そして、本発明による成分(A)は、特定の一般式で表わされるケイ素化合物を含有してなるものである。ここで、「含有してなる」ということは、成分(A)をガスクロマトグラフィで分析すればそこに含まれている当該一般式で示される構造のケイ素化合物が確認できるということを意味する。

【0018】本発明の成分(A)は、上記の必須成分及び任意成分のほかに必要に応じて任意成分を含んでなることは前記の通りであるが、そのような任意成分として適当なものとしては以下の化合物をあげができる。

(イ) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン($S \equiv H_4$)中の少なくとも1つの水素原子がビニル($CH_2 = CH-$)に置き換えられ、そして残りの水素原子のうちのいくつかが、ハロゲン(好ましくはCl)、アルキル(好ましくは炭素数1~12のもの)、アリール(好ましくはフェニル)、その他、で置き換えられた構造を示すもの、より具体的には、 $CH_2 = CH - SiH_3$ 、 $CH_2 = CH - SiH_2 (CH_3)$ 、 $CH_2 = CH - SiH (CH_3)_2$ 、 $CH_2 = CH - Si (CH_3)_3$ 、 $CH_2 = CH - SiCl_3$ 、 $CH_2 = CH - SiCl_2 (CH_3)$ 、 $CH_2 = CH - SiCl (CH_3)_2$ 、 $CH_2 = CH - SiCl (C_2H_5)_2$ 、 $CH_2 = CH - Si (C_2H_5)_3$ 、 $CH_2 = CH - Si (CH_3) (C_2H_5)_2$ 、 $CH_2 = CH - Si (C_6H_5) (CH_3)_2$ 、 $CH_2 = CH - Si (CH_3)_2 (C_6H_4CH_3)$ 、 $(CH_2 = CH)(CH_3)_2 - Si - O - Si (CH_3)_2 (CH = CH_2)$ 、 $(CH_2 = CH)_2 Si (CH_3)_2$ 等、を例示することができる。これらのうちでは、酸素を含有しないビニルシラン、特にビニルトリアルキルシラン、ジビニルジアルキルシランが好ましい。

【0019】(ロ) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物

周期律表第I~III族金属の有機金属化合物としては、

少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1~10程度、好ましくは1~6程度、のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも1つが有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価(もしそれがあれば)は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基(ヒドロカルビル基は、炭素数1~10程度、好ましくは1~6程度)、あるいは酸素原子を介した当該金属(具体的には、メチアルモキサンの場合の

10 【化6】



その他で充足される。

【0020】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ) メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ) ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシリエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロリド、

20 第三ブチルマグネシウムプロミド等の有機マグネシウム化合物、(ハ) ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシリアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニノキサン等の有機アルミニウム化合物があげられる。このうちでは、有機アルミニウム化合物が、特に、トリアルキルアルミニウム化合物が好ましい。上記任意成分(イ)及び(ロ)は、1種又は2種以上を組合せて使用することができる。これら任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

30 【0021】成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、又は必要により上記任意成分を段階的にあるいは一時に相互に接触させ、その中間および(または)最後に有機溶媒、たとえば炭化水素またはハロ炭化水素で洗浄することによって製造することができる。その場合に、Ti、Mg

40 およびハロゲンを必須成分とする固体生成物を先ず製造し、それを前記一般式のケイ素化合物と接触させる方式(いわば二段法)によることもできるし、Ti、Mgおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこのケイ素化合物を存在させることによって一挙に成分(A)を製造する方式(いわば一段法)によることも可能である。好ましい方式は前者である。上述の成分(A)の構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の条件が好ましい。接触温度は、-50~200℃程度、好ましくは0~100℃、である。接触方法とし

9

ては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがあげられる。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等があげられる。

【0022】成分(A)を構成する各成分の使用量は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用的マグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用的マグネシウムの使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは0.1~100の範囲内である。ケイ素化合物の使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するケイ素の原子比(ケイ素/チタン)で0.01~1000、好ましくは0.1~100、の範囲内である。ビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するモル比で0.001~1000の範囲内がよく、さらに好ましくは0.01~100の範囲内である。アルミニウムおよびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 100$ の範囲内がよく、好ましくは0.01~1の範囲内である。電子供与性化合物を使用するときのその使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは0.01~5の範囲内である。

【0023】成分(B)

本発明で使用する成分(B)は、下記の一般式で表わされる有機アルミニウム化合物である。



ここで、 R^7 は、炭素数1~20の炭化水素残基を、 X は、水素またはハロゲンを、 m は、 $0 \leq m \leq 2$ の数を、それぞれ示す。)

このような化合物の具体例としては、(イ)トリメタルミニウム、トリエチタルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチタルミニウム、トリデシルアルミニウム、などのトリアルキタルミニウム、(ロ)ジエチタルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチタルミニウムセスキクロライド、エチタルミニウムジクロライド、などのアルキタルミニウムハライド、(ハ)ジエチタルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチタルミニウムエトキシド、ジエチタルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシドなどがある。

10

【0024】これら(イ)~(ハ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、たとえば $R^{8-3-q}A_1(O R^9)_q$ (ここで、 $1 \leq q \leq 3$ 、 R^8 および R^9 は同一または異なってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基である)で表わされるアルキタルミニウムアルコキシドを併用することもできる。たとえば、トリエチタルミニウムとジエチタルミニウムエトキシドとの併用、ジエチタルミニウムモノクロライドとジエチタルミニウムエトキシドとの併用、エチタルミニウムジクロライドとエチタルミニウムエトキシドとの併用、トリエチタルミニウムとジエチタルミニウムエトキシドとジエチタルミニウムクロライドとの併用があげられる。またメチタルモキサン、エチタルモキサン、イソブチタルモキサン、等のアルモキサンを使用することもできる。有機アルミニウム化合物を併用する場合は、特にトリアルキタルミニウムとの併用が好ましい。即ち、(イ)と(ロ)、(イ)と(ハ)、(イ)とアルキタルミニウムアルコキシド、(イ)とアルモキサンである。成分(B)の使用量は、重量比で成分(B)/成分(A)が0.1~1000、好ましくは1~100、の範囲内である。

【0025】《触媒の使用/重合》本発明による触媒は、通常のスラリー重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、溶液重合または気相重合法にも適用される。また、連続重合、回分式重合または予備重合を行なう方式にも適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は室温から150°C程度、好ましくは50~100°Cであり、重合圧力は大気圧~30kg/cm²程度、好ましくは大気圧~50kg/cm²であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。また、得られる重合体の立体規則性を制御するために重合時に第三成分として、公知のエステル、エーテル、アミン等の電子供与性化合物を使用することもできる。

【0026】スラリー重合の場合は、成分(A)の使用量は、0.001~0.1グラム、成分(A)/リットル溶剤の範囲が好ましい。本発明の触媒系で重合する α -オレフィン類は、一般式 $R-CH=C_2H_5$ (ここで、Rは炭素数1~10の炭化水素残基であり、分枝基を有してもよい)で表わされるものである。具体的には、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルベンテン-1などのオレフィン類がある。好ましいのはプロピレンである。これらの α -オレフィンの単独重合のほかに、共重合、たとえばプロピレンとプロピレンに対して30重量%までの上記オレフィン、特にエチレン、との共重合を行なうことができる。その他の共重合性モノマー(たとえば環状オレフィン、ジオレ

11

フィン等)との共重合を行なうこともできる。

【0027】

【実施例】

実施例-1

【成分(A)の製造】充分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モルおよびTi(O-nC₄H₉)₄を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。ついで充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。ついでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄0.4モルを混合して30℃、30分間でフラスコに導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでケイ素化合物として(t-C₄H₉)[(CH₃)₂N]Si(OCH₃)₂を2.4ml導入し、20℃で2時間接触させた。接触終了後n-ヘプタンで充分に洗浄し、成分(A)とした。一部分を取り出して組成分析したところ、Ti含量=2.6重量%、(t-C₄H₉)[(CH₃)₂N]Si(OCH₃)₂含量=7.3重量%であった。

【0028】【プロピレンの重合】攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ミリリットル成分(B)としてAlEt₃100ミリグラムおよび上記で製造した成分(A)を15ミリグラム、次いで、水素を350ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=70℃、重合時間=2時間の条件で重合操作を行なった。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、17.8グラムのポリマーが得られた。また、濾液からは、0.22グラムのポリマーが得られた。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品I.I(以下T-I.Iと略す)は98.3重量パーセントであった。MFR4.3.7g/10分、ポリマー嵩比重=0.49g/ccであった。

【0029】実施例-2

(成分(A)の製造)実施例-1の成分(A)の製造において、ケイ素化合物として、(t-C₄H₉)[(CH₃)₂N]Si(OCH₃)₂のかわりに、(t-C₄H₉)[(C₂H₅)₂N]Si(OCH₃)₂1.

12

5mlおよびAl(C₂H₅)₃3.0グラムを使用した以外は全く同様に成分(A)の製造を行なった。Ti含量=2.7重量%、(t-C₄H₉)[(C₂H₅)₂N]Si(OCH₃)₂含量=10.6重量%であった。

(プロピレンの重合)実施例-1の重合条件において、重合温度を75℃にした以外は、全く同様にプロピレンの重合を行なった。176.6グラムのポリマーが得られ、T-I.I=98.4重量%、MFR=51.8g/10分、ポリマー嵩比重=0.50g/ccであった。

【0030】実施例-3

【成分(A)の製造】充分に精製した窒素で置換した500ミリリットルのフラスコに、Mg(OCH₃)₂を20グラム、精製したトルエンを100ミリリットル、次いでTiCl₄60ミリリットルを導入し、70℃に昇温し、次いで酢酸セルソルブを3.2ミリリットル導入し、100℃に昇温し、3時間反応させた。反応終了後反応物をn-ヘプタンで充分に洗浄した。その後、さらにTiCl₄100ミリリットルを導入し、110℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、成分(A)を製造するための固体成分とした。実施例-1の成分(A)の合成と同様に、充分に精製したフラスコにn-ヘプタンを500ミリリットル、次いで上記で得た固体成分を5グラム導入し、次いでケイ素化合物として(t-C₄H₉)[(nC₈H₁₇)₂N]Si(OCH₃)₂1.2ml、(CH₂=CH)₂Si(CH₃)₂を1.0ml、次いでAl(n-C₆H₁₃)₃を1.8グラムそれぞれ導入し、70℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、成分(A)とした。一部分を組成分析したところ、チタン含量=2.8wt%、(t-C₄H₉)[(nC₈H₁₇)₂N]Si(OCH₃)₂含量=10.6wt%であった。

(プロピレンの重合)実施例-1の重合条件において、重合温度を75℃に変更した以外は、全く同様に重合を行なった。178.4グラムのポリマーが得られ、T-I.I=98.5wt%、MFR=51.6g/10分、ポリマー嵩比重=0.42g/ccであった。

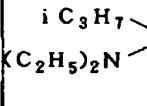
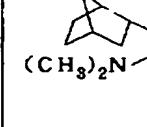
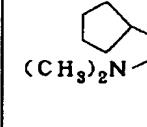
【0031】実施例4~6

実施例-2の成分(A)の製造においてケイ素化合物として、表-1に示す化合物を使用した以外は、全く同様に成分(A)の製造を行ない、プロピレンの重合も全く同様に行なった。その結果を表-1に示す。

【0032】

【表1】

表 - 1

実施例	ケイ素化合物 (使用量)	成分(A)中の ケイ素化合物 含量 (wt%)	ポリマー 収量 (g)	T-I.I (wt%)	MFR (g/10分)	ポリマー 嵩 比 重 (g/a)
- 4	 $(C_2H_5)_2N$	9. 9	172. 4	98. 1	50. 3	0. 49
- 5	 $(C_2H_5)_2N$	11. 5	156. 7	97. 7	59. 6	0. 50
- 6	 $(C_2H_5)_2N$	10. 3	182. 4	98. 2	45. 6	0. 51

【0033】比較例1～2

実施例-1の成分(A)の製造において、ケイ素化合物

*の重合も全く同様に行なった。その結果を表-2に示す。

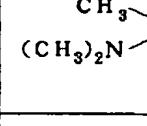
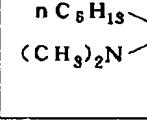
として、表-2に示す化合物を使用した以外は、実施例

【0034】

-1と全く同様に成分(A)の製造を行ない、プロピレ*

【表2】

表 - 2

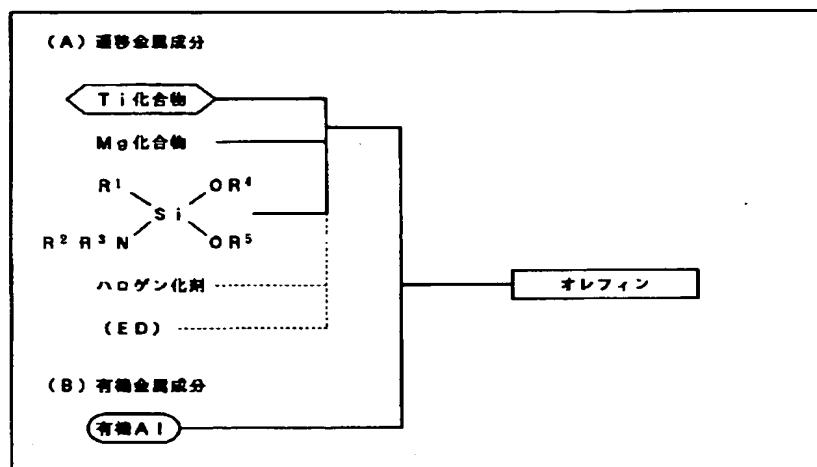
比較例	ケイ素化合物 (使用量)	成分(A)中の ケイ素化合物 含量 (wt%)	ポリマー 収量 (g)	T-I.I (wt%)	MFR (g/10分)	ポリマー 嵩 比 重 (g/a)
- 1	 $(C_2H_5)_2N$	7. 8	121. 3	91. 4	72. 3	0. 47
- 2	 $(C_2H_5)_2N$	8. 3	133. 5	93. 2	67. 4	0. 46

【図面の簡単な説明】

解を助けるためのものである。

【図1】チーグラー触媒に関する本発明の技術内容の理

【図1】



第 1 図